

?s pn=jp 7266778  
S2 1 PN=JP 7266778  
?t /3,ab/all

2/3,AB/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI  
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010488320

WPI Acc No: 95-389718/199550

XRAM Acc No: C95-167560

XRPX Acc No: N95-284792

**Water-based ball-point pen ink with high contrast and sharpness -  
comprising aq. base, dye and carboxyl-contg crosslinking hydrophilic  
polymer**

Patent Assignee: PILOT CO LTD (PILO ); PILOT KK (PILO ); PILOT CORP (PILO )

Inventor: SUGIMOTO Y; YAMAMOTO G; MURAKATA S; MURATA Y; WAKAGI I; YAMAMOTO  
T

Number of Countries: 008 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7266778	A	19951017	JP 94338276	A	19941216	B43K-007/02	199550 B
EP 717090	A2	19960619	EP 95303710	A	19950531	C09D-011/18	199629
TW 292990	A	19961211	TW 95101167	A	19950210	B43K-007/00	199714
US 5609432	A	19970311	US 95446072	A	19950519	B43K-007/00	199716
EP 717090	A3	19970618	EP 95303710	A	19950531	B43K-007/02	199737
CN 1121874	A	19960508	CN 95102909	A	19950210	B43K-007/00	199746

Priority Applications (No Type Date): JP 9437639 A 19940210

Language, Pages: JP 7266778 (8); EP 717090 (E, 11); US 5609432 (8)

Abstract (Basic): JP 7266778 A

Water-based ink consists of: (a) a water-based medium; (b) a pigment; and (c) a carboxyl gp.-contg. crosslinking hydrophilic polymer formed by crosslinking a carboxyl gp.-contg. monomer, and if necessary, a copolymerising monoethylene monomer with a crosslinking monomer having at least two polymerising unsatd. gps. in an amt. of at least 0.5 mol.% per total amt. of the carboxyl gp.-contg. monomer and the copolymerising monoethylene monomer. The polymer is swelled resulting in grains having a grain dia. of 0.5-10.0  $\mu$ m and is dispersed in a gel in the ink. The water-based ink is directly filled in an ink barrel having a ball bearing with a clearance between the ball bearing and the tip of the barrel of 10.0-40.0  $\mu$ m.

ADVANTAGE - The combination of the water-based ink and the ball bearing having specific clearance develops no ink drops. The ballpoint pen has improved writing, including no blur, high contrast and continuous sharpness.

Dwg.1/1

Abstract (Equivalent): US 5609432 A

The ballpoint pen containing an aqueous ink composition is obtained by directly filling an aqueous ink comprising an aqueous medium, a pigment and a carboxyl group-containing crosslinked hydrophilic polymer which swells and disperses in a gel state in the form of particles having a particle diameter of 0.5 to 10  $\mu$ m and which is crosslinked with a crosslinkable monomer having at least two polymerisable unsaturated groups in an amount of 0.5 mol % or more based on the total of a carboxyl group-containing monomer and a copolymerisable monoethylenic monomer used together if desired, into an ink reservoir tube equipped with a ballpoint pen tip in which a clearance between a ball and a ball receiver is in the range of 10 to 40  $\mu$ m.

Dwg.1/1

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07266778 A**

(43) Date of publication of application: **17.10.95**

(51) Int. Cl.

**B43K 7/02**

**B43K 7/10**

**C09D 11/18**

(21) Application number: **06338276**

(22) Date of filing: **16.12.94**

(30) Priority: **10.02.94 JP 06 37639**

(71) Applicant: **PILOT CORP:THE**

(72) Inventor:  
**YAMAMOTO TSUYOSHI**  
**SUGIMOTO YASUYUKI**  
**WAKAGI ITARU**  
**MURAGATA SHINICHI**  
**MURATA YASUZO**

### (54) WATER-BASED INK BALL POINT PEN

#### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a ball point pen particularly having excellent sagging preventing performance of ink by directly filling specific water-based ink in an ink duct mounted with a ball point pen tip in which a clearance between a ball and a ball retainer falls within a specific range.

**CONSTITUTION:** Water-based ink contains aqueous medium, pigment and carboxyl group-containing crosslinking hydrophilic polymer containing carboxyl group-containing monomer swelled to become a particle diameter 0.5-10.0 $\mu$ m and dispersed in a gel state and at least two polymerizable unsaturated groups of 0.5mol% or more of an entire quantity of copolymerizable monoethylene monomer used together as desired and crosslinked with the crosslinking monomer. A water-based ink ball point pen is

manufactured by directly filling the ink in an ink duct mounted with a ball point pen tip in which a clearance between a ball and a ball retainer falls within a range of 10.0-40.0 $\mu$ m.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-266778

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 4 3 K 7/02

7/10

C 0 9 D 11/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

P U C

B 4 3 K 7/ 02

A

審査請求 未請求 請求項の数10 書面 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-338276

(22) 出願日 平成6年(1994)12月16日

(31) 優先権主張番号 特願平6-37639

(32) 優先日 平6(1994)2月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005027

株式会社パイロット

東京都品川区西五反田2丁目8番1号

(72) 発明者 山本 剛志

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株式会社パイロット平塚工場内

(72) 発明者 杉本 康之

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株式会社パイロット平塚工場内

(72) 発明者 若木 格

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株式会社パイロット平塚工場内

(74) 代理人 弁理士 渡辺 秀夫

最終頁に続く

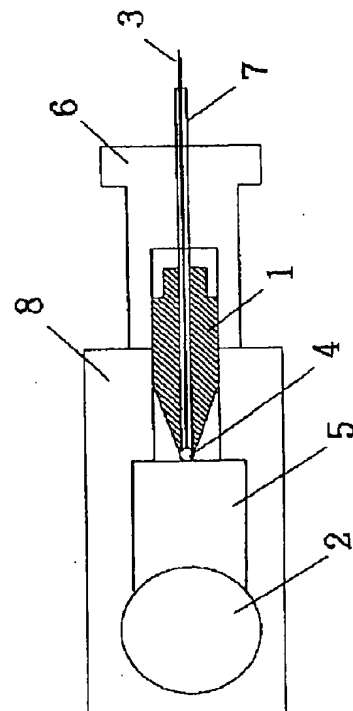
(54) 【発明の名称】 水性ボールペン

(57) 【要約】

【目的】 インクを直詰めした、インクの垂れ下がりがなく、筆記性が優れた水性ボールペンを提供する。

【構成】 (A) a. 水性媒体と、 b. 顔料および c. 膨潤して粒径0.5~10.0 $\mu$ mの粒子となってゲル状に分散している、カルボキシル基含有モノマーと所望により併用した共重合性モノエチレン性モノマーの全量に対し0.5モル%以上の少なくとも2個の重合性不飽和基を有する架橋用モノマーで架橋されたカルボキシル基含有架橋型親水性ポリマー、とからなる水性インキを、

(B) ボールとボール受けとの間のクリアランスが10.0~40.0 $\mu$ mの範囲にあるボールペンチップを装着したインク筒に直詰めした水性ボールペンである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) a. 水性媒体と、 b. 顔料および c. 膨潤して粒径0.5〜10.0  $\mu\text{m}$ の粒子となってゲル状に分散している、カルボキシル基含有モノマーと所望により併用した共重合性モノエチレン性モノマーの全量に対し0.5モル%以上の少なくとも2個の重合性不飽和基を有する架橋用モノマーで架橋されたカルボキシル基含有架橋型親水性ポリマー、とからなる水性インキを、

(B) ボールとボール受けとの間のクリアランスが10.0〜40.0  $\mu\text{m}$ の範囲にあるボールペンチップを装着したインク筒に直詰めした水性ボールペン。

【請求項2】 水5〜90重量%、保湿剤0〜50重量%、顔料1〜50重量%、カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマー0.1〜2.0重量%からなるインキを用いた、請求項1に記載された水性ボールペン。

【請求項3】 水の配合量を25〜85重量%としたインキを用いた、請求項1または2に記載された水性ボールペン。

【請求項4】 カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーがカルボキシル基含有モノエチレン性モノマーと架橋用モノマーの重合体である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項5】 カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーがカルボキシル基含有モノマー、該モノマーと共重合性のモノエチレン性モノマーと架橋用モノマーの重合体である、請求項1ないし3のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項6】 カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーが少なくとも2個の不飽和基を有するポリアルキレングリコールビスアリルエーテル類、アリル蔗糖、多官能アクリル系モノマーから選んだ1または2以上の架橋用モノマーで架橋されたポリマーである、請求項1ないし5のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項7】 インクに防錆潤滑剤を添加した、請求項1ないし6のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項8】 インクにpH調整剤を添加した、請求項1ないし7のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項9】 インクに防菌剤を添加した、請求項1ないし8のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

【請求項10】 インク筒のボールペンチップを装着した側とは反対の側に逆流防止用液栓を挿入した、請求項1ないし9のいずれか1項に記載された水性ボールペン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は水性ボールペンに関する。さらに詳述すればインク吸蔵体、インク誘導芯、ペ

ン芯を用いず、インク筒にインクを直に詰めて、ボールペンチップにインクを直接供給する水性ボールペンに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 水性ボールペンは大別して、(a)インク筒内に配設したインク吸蔵体を含浸させたインクをインク筒とボールペンチップの間に配設したインク誘導芯を経由させてボールペンチップに供給するもの、(b)インク筒内に直に充填したインクをインク筒とボールペンチップの間に配設したペン芯及びインク誘導芯を経由させてボールペンチップに供給するもの、さらに(c)インク吸蔵体、インク誘導芯、ペン芯を用いず、インク筒にインクを直に詰めて、ボールペンチップに直接供給するものがある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記(c)タイプのものは、インクの収納量を大きくし、全インクを使用できる利点があるが、上記のような構造であるので、インクの洩れを防止するためボールペンが静止状態つまり、使用しない状態ではインクを高粘度の状態としボールペンチップからのインク漏れを防止し、使用時にはボールペンチップのボールの回転によりインクにせん断力を与えて低粘度の状態としインクをボールペンチップから流出させる必要がある。そして、温度や湿度などの環境が変化してもボールペンチップを下向き放置時のインクの垂れ下がり防止しなければならないという厳しい性能が要求され、またインクの出が良好で筆跡に線カスレや線われがないこと、筆跡のコントラストが高く、長時間にわたって鮮明であることも要求される。上記の各条件を満たすために、これまで種々の提案がなされているが、上記の諸条件のすべてを十分に満足するものはいまだに得られていない。例えば、架橋型アクリル酸樹脂を用いてインクに揺変性を付与した筆記用具インクが提案されたが(特開昭57-49678号公報)、上記(c)タイプのボールペンにおいては、ボールペンチップの下向き放置時にチップからインクが垂れ下がるのを防止できないという欠点があった。本発明は上記諸条件を満足するようなインク直詰めボールペン、特にインクの垂れ下がり防止性能に優れたボールペンを提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、インク中において膨潤してゲル状に分散した特定の架橋型親水性ポリマーを使用し、該膨潤ゲル分散粒子の粒径を特定範囲としたインクと、ボールとボール受けとの間のクリアランスが特定範囲にあるボールペンチップを組み合わせるにより、その相乗効果により目的を達成しうることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

【0005】 すなわち、本発明は、

- 「1. (A) a. 水性媒体と、 b. 顔料および c. 膨潤して粒径0.5~10.0 $\mu$ mの粒子となってゲル状に分散している、カルボキシル基含有モノマーと所望により併用した共重合性モノエチレン性モノマーの全量に対し0.5モル%以上の少なくとも2個の重合性不飽和基を有する架橋用モノマーで架橋されたカルボキシル基含有架橋型親水性ポリマー、とからなる水性インキを、(B) ボールとボール受けとの間のクリアランスが10.0~40.0 $\mu$ mの範囲にあるボールペンチップを装着したインク筒に直詰めした水性ボールペン。
2. 水5~90重量%、保湿剤0~50重量%、顔料1~50重量%、カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマー0.1~2.0重量%からなるインクを用いた、1項に記載された水性ボールペン。
3. 水の配合量を25~85重量%としたインクを用いた、1項または2項に記載された水性ボールペン。
4. カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーがカルボキシル基含有モノエチレン性モノマーと架橋用モノマーの重合体である、1項ないし3項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
5. カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーがカルボキシル基含有モノマー、該モノマーと共重合性のモノエチレン性モノマーと架橋用モノマーの重合体である、1項ないし3項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
6. カルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーが少なくとも2個の不飽和基を有するポリアルキレングリコールビスアリルエーテル類、アリル蔗糖、多官能アクリル系モノマーから選んだ1または2以上の架橋用モノマーで架橋されたポリマーである、1項ないし5項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
7. インクに防錆潤滑剤を添加した、1項ないし6項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
8. インクにpH調整剤を添加した、1項ないし7項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
9. インクに防菌剤を添加した、1項ないし8項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。
10. インク筒のボールペンチップを装着した側とは反対の側に逆流防止用液栓を挿入した、1項ないし9項のいずれか1項に記載された水性ボールペン。」に関する。

#### 【0006】

【作用】本発明は、膨潤して粒径0.5~10.0 $\mu$ mの粒子となってゲル状に分散している、カルボキシル基含有モノマーと所望により併用した共重合性モノエチレン性モノマーの全量に対し0.5モル%以上の少なくとも2個の重合性不飽和基を有する架橋用モノマーで架橋されたカルボキシル基含有架橋型親水性ポリマーを用いた点に第1の特徴を有する。

【0007】前記架橋型親水性ポリマーは、カルボキシ

ル基を有するモノマーが共重合した架橋性モノマーの部分で互いに架橋して三次元網目構造を形成しているポリマーである。前記架橋型親水性ポリマーを形成するモノマーとしては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有モノマーがあり、これらから1種または2種以上が用いられる。さらに親水性モノマーとしてアクリルアミドやビニルピロリドンを用用することも出来る。

【0008】架橋用モノマーは、少なくとも2個の不飽和基を有するアルケニルエーテルであるジエチレングリコールビスアリルエーテルを始めとするポリアルキレングリコールビスアリルエーテル類やアリル蔗糖、トリメチロールプロパントリアクリレートのごとき多官能アクリル系モノマーである。このうち、カルボキシル基含有モノマーまたはその他の共重合モノマーを併用した場合は全モノマーに対し、架橋用モノマーを0.5モル%以上用いたものが良好な三次元網目構造をもち、インク中において膨潤してゲル状に分散した架橋型親水性ポリマーを好適に形成する。架橋用モノマーが0.5モル%未満の場合には三次元網目構造が弱いため、膨潤ゲル分散粒子を形成することがなく、インク中において溶解状態となり、ボールペンチップからインク垂れ下がりが発生する。

【0009】カルボキシル基含有モノマーと架橋用モノマーの配合例を示すと例えば、

- (1) アクリル酸モノマー11.8重量部(0.164モル部)と架橋用モノマーであるジエチレングリコールビスアリルエーテル0.3重量部(0.0016モル部)、この場合架橋用モノマーは1.0モル%である。
- (2) メタアクリル酸モノマー100重量部(1.16モル部)とジエチレングリコールビスメタクリルエーテル2.5重量部(0.012モル部)、この場合も架橋用モノマーは約1.0モル%である。
- (3) アクリル酸モノマー10重量部(0.139モル部)と無水マレイン酸2重量部(0.020モル部)とポリエチレングリコールビスメタクリルエーテル0.6重量部(0.00185モル部)、この場合は架橋用モノマーは約1.2モル%である。カルボキシル基含有モノマーと架橋用モノマーとの共重合体は、一般に共重合体が溶解しない溶液中で重合を行うことにより、白色微粉末の状態で得られる。これらの粉末はインク中において膨潤してゲル状に分散した架橋型親水性ポリマーを形成する。インク中において膨潤してゲル状に分散した本発明に用いる架橋型親水性ポリマーはインクの経時安定性を向上し、インクを適切な塑性液体とする優れた効果が奏される。

【0010】本発明に用いる水性媒体としては、水または水と保湿剤との混合物が挙げられる。保湿剤は、インク中の水分の蒸発を防ぐために配合するもので、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジ

エチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、チオジグリコール、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカービトール、エチルカービトールなどの水混和性のものが挙げられる。これらの保湿剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。水性媒体の配合量は水5～90重量%、保湿剤0～50重量%であるが好ましくは水25～90重量%、保湿剤0～50重量%、より好ましくは水30～85重量%、保湿剤0～50重量%である。本発明において着色剤として顔料を使用する。顔料は染料に較べ筆跡のコントラストを高め、耐水性、耐光性に優れるとともに長時間にわたって、鮮明性を保つ。使用する顔料については、特に制限はなく、有機顔料、無機顔料、蛍光顔料が挙げられ、これらをそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。顔料の配合量は1～50重量%が好ましい。顔料の配合量は、無機顔料と有機顔料は1～50重量%、特に1～30重量%が好ましく、蛍光顔料は1～50重量%、好ましくは5～50重量%である。カルボキシル基含有ポリマーは0.1～2.0重量%用いることが好適である。インク中における膨潤ゲル分散粒子の粒子数が少ないと、膨潤ゲル分散粒子と顔料の間にはたらく粒子間の相互作用が十分でなくなり、ボールペンチップからのインクの垂れ下がりの防止効果が不十分になる。一方、インク中の膨潤ゲル分散粒子の数が必要以上に多すぎると、膨潤ゲル分散粒子と顔料の間にはたらく粒子間の相互作用が強すぎるため、筆記時のボール回転による剪断力のみでは、十分に相互作用を崩すことができず、円滑なインクの流出を妨げることになる。よって、本発明におけるインク中で膨潤ゲル分散粒子を形成する架橋型親水性ポリマーの配合量は0.1～2.0重量%が好ましい。

【0011】なお、顔料は水性顔料分散体を使用すれば簡便にインクが調製できる利点がある。防錆潤滑剤は、磷酸エステル系界面活性剤、ベンゾトリアゾール、脂肪酸エステル等が使用される。水性ボールペンのボールペンチップは金属性ボールとボール受けよりなるが、インクが水性のためボールに錆が発生し、ボールの回転が悪化する傾向がある。防錆潤滑剤を配合すると錆の発生を防止するだけでなく、ボールの回転を円滑にする効果もある。防錆潤滑剤の配合量は0.2～2.0重量%が好ましい。

【0012】この他、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のpH調整剤を0.1～6.0重量%配合することができる。架橋型アクリル酸系樹脂がインク中において膨潤しゲル状に分散するためには、カル

ボキシル基を中和すると膨潤が促進される。このためにpH調整剤を配合すると有効であり、実施例ではpH調整剤として各種アミンを入れている。なお、架橋型アクリル酸系樹脂のカルボキシル基が予めナトリウム等で中和された塩の状態のものは必ずしもpH調整剤は必要ない。

【0013】必要に応じて1、2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、安息香酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム等の防菌剤を配合すると保存性が良好となる。

【0014】本発明の第2の特徴は、ボールペンチップを構成するボールとボール受けとの間のクリアランスを10.0～40.0μmとし、このボールペンチップと前記のインクを組み合わせたことである。実験結果から、膨潤ゲル分散粒子の粒径が0.5μm未満の場合には溶解に近くなってインク垂れ下がり防止できず、10.0μmを越えるとインク流路の流れにくくなりインク出が悪化する。また、ボールペンチップのクリアランスが10.0μm未満の場合にはインク垂れ下がり防止できるが、インク出が悪化する。40.0μmを越えるとインク垂れ下がりが発生し、特に相対湿度90%を越える雰囲気ではインク垂れ下がりが顕著となる。したがって、膨潤ゲル分散粒子のインク中の粒径を0.5～10.0μmの範囲内とし、ボールペンチップを構成するボールとボール受けとの間のクリアランスを10.0～40.0μmの範囲内とする必要がある。どちらか一方の条件が満たされなくともインクの垂れ下がりが発生したり、インクの出が悪化し良好な筆記性のボールペンとならない。

【0015】このような効果の理論的根拠については、必ずしも明確に説明できないが、本発明者は膨潤ゲル分散粒子の粒径とボールペンチップのクリアランスが適正な範囲にあると、水性ボールペンが静止状態では膨潤ゲル分散粒子と顔料が粒子間の相互作用によりボールペンチップのクリアランスを閉塞してボールペンチップからのインク垂れ下がり止めている。その相互作用がインクにせん断力が与えられる筆記時つまりボール回転時に崩され、このためインクがボールペンチップのクリアランスから円滑に流出するものと考えている。

【0016】本発明において、水性媒体、顔料、架橋型親水性ポリマー、必要に応じてpH調整剤、界面活性剤、防菌剤を混合分散してインクを調製するが、膨潤ゲル分散粒子の粒径調整は分散時のせん断攪拌により行う。分散は各種の攪拌機、分散機を用いて行える。但し、1000r.p.m以下(ホモディスペンサー)の低せん断攪拌では前記粒径範囲外の膨潤ゲルとなり、3000r.p.m以上の攪拌により前記粒径範囲内の膨潤ゲルが実現できる。粒径は通常の光学顕微鏡によって確認することができる。

【0017】ボールとボール受けとの間のクリアランスは、図1に示すように、ボールペンチップ1先端をデジ

タルインジケータ2に接触させた状態にて、ボールペンチップ1後方から針3を挿入し、針3がボール4を押してデジタルインジケータ2のシャフト5を移動させることにより測定される。図中、6は治具、7は針ガイド、8はデジタルインジケータシャフトのガイドを示す。

【0018】ボールペンチップは、ボールを抱持した金属製のボール受けからなる通常のコーン型のほか、金属製のパイプの先端を加工してボール座を形成し、ボール\*

\*座にボールを抱持したパイプ型ボールペンチップがあり、ボールは筆跡の太さに応じて大体0.3～1.6mmの直径のものが使用される。

【0019】

【実施例】次に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。

【0020】

#### (1) 配合液の調製

##### 配合液A

グリセリン	(保湿剤)	30.0重量部
トリエタノールアミン	(pH調整剤)	1.8重量部
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	(界面活性剤)	1.0重量部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン		0.2重量部
の10%プロピレングリコール水溶液 (防菌剤)		
イオン交換水		15.0重量部

を配合して配合液Aとした。

※ ※ 【0021】

##### 配合液B

グリセリン	(保湿剤)	20.0重量部
トリエタノールアミン	(pH調整剤)	0.8重量部
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	(界面活性剤)	1.0重量部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン		0.2重量部
の10%プロピレングリコール水溶液 (防菌剤)		
イオン交換水		25.0重量部

を配合して配合液Bとした。

★ ★ 【0022】

##### 配合液C

エチレングリコール	(保湿剤)	30.0重量部
トリエタノールアミン	(pH調整剤)	0.8重量部
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	(界面活性剤)	1.5重量部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン		0.2重量部
の10%プロピレングリコール水溶液 (防菌剤)		
イオン交換水		17.1重量部

を配合して配合液Cとした。

☆ ☆ 【0023】

##### 配合液D

エチレングリコール	(保湿剤)	10.0重量部
グリセリン	(保湿剤)	10.0重量部
トリエタノールアミン	(pH調整剤)	0.8重量部
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル	(界面活性剤)	1.5重量部
1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン		0.2重量部
の10%プロピレングリコール水溶液 (防菌剤)		
イオン交換水		27.1重量部

を配合して配合液Dとした。

◆ ◆ 【0024】

##### 配合液E

グリセリン	(保湿剤)	20.0重量部
N, Nジエチルアミンエタノールアミン	(pH調整剤)	0.8重量部
ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル		1.5重量部

## (界面活性剤)

1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン

0.2重量部

の10%プロピレングリコール水溶液(防菌剤)

イオン交換水

27.1重量部

を配合して配合液Eとした。

## 【0025】(2) インク配合例

## 配合例1

配合液B47.0重量部に、チチカカカラーRed F-14(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分16%)50.0重量部、イオン交換水2.6重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し1.2モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂を0.4重量部加え、50~60℃、ホモディスパーサー3000r.p.mにて攪拌分散を20分間行い赤色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、1~2μmの範囲内にあった。

## 【0026】配合例2

配合液B48.0重量部に、ピクトリアカラーPink G-23(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分40%)50.0重量部、イオン交換水1.6重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し0.8モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂を0.4重量部加え、配合例1と同様な方法で蛍光ピンク色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、1~2μmの範囲内にあった。

## 【0027】配合例3

配合液B47.0重量部に、チチカカカラーBLACK F-10(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分19%)50.0重量部、イオン交換水2.6重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し0.8モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂0.4重量部を加え、攪拌して架橋型アクリル酸系樹脂を十分湿らせた後、ダイノミル(ジルコンビーズ直径0.5~0.8mm)を用い、50分分散を行い黒色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、0.5~1μmの範囲内にあった。

## 【0028】配合例4

配合液A48.0重量部に、ピクトリアカラーYellow G-20(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分40%)50.0重量部、イオン交換水1.7重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し0.4モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂0.3重量部を加え、配合例1と同様な方法で蛍光黄色のインクとした。検鏡したところ、インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は溶解していた。

## 【0029】配合例5

配合液A48.0重量部に、ピクトリアカラーGreen

n G-24C(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分40%)50.0重量部、イオン交換水0.6重量部、架橋用モノマーで架橋されていない、固形分30重量%のアクリル酸エステル共重合体水系エマルジョンを1.4重量部加え、5分間攪拌して蛍光緑色のインクとした。検鏡したところ、インク中のアクリル酸エステル共重合体は溶解していた。

## 【0030】配合例6

配合液C49.6重量部に、チチカカカラーBLACK F-10(前出)50.0重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し0.8モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂を0.4重量部加え、配合例1と同様な方法で黒色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、1~2μmの範囲内にあった。

## 【0031】配合例7

配合液D49.6重量部に、チチカカカラーRed F-14(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分16%)50.0重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し1.2モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂を0.4重量部加え、配合例1と同様な方法で赤色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、1~2μmの範囲内にあった。

## 【0032】配合例8

配合液E49.6重量部に、チチカカカラーBlue F-21(御国色素社製、水性顔料分散体、固形分25%)50.0重量部、カルボキシル基含有モノマーに対し0.8モル%の架橋用モノマーで架橋された架橋型アクリル酸系樹脂を0.4重量部加え、配合例1と同様な方法で青色のインクとした。インク中の架橋型アクリル酸系樹脂は膨潤ゲル分散体を形成しており、その粒径を検鏡したところ、1~2μmの範囲内にあった。

## 【0033】(3) ボールペンチップ例

ステンレス鋼製ボール受けのボール座に、超硬質合金製のボールを抱持させた通常のコーン型ボールペンチップを作り、前述した測定方法によりボールとボール受けとの間のクリアランス(ボールペンチップの前後方向に動くボールの移動可能量に相当)を測定した。この測定値に基づき、次のようにグループ分けした。

A群……ボール直径が0.7mmで、クリアランスが7~8μmの範囲内

B1群…ボール直径が0.5mmで、クリアランスが15~25μmの範囲内

B2群…ボール直径が0.7mmで、クリアランスが1



5～25  $\mu\text{m}$ の範囲内

C群……ボール直径が0.5mmで、クリアランスが25～35  $\mu\text{m}$ の範囲内

D群……ボール直径が0.5mmで、クリアランスが40  $\mu\text{m}$ をこえるもの

次に、上記配合例とボールペンチップ例によるボールペンの作成例を示す。

#### 【0034】実施例1

ボールペンチップ例のB1群から選んだ5つのボールペンチップを内径4mmのインク筒にそれぞれ装着し、各インク筒に配合例1のインクを1.2g直詰めし、インク筒の後方部にグリスを主体とした逆流防止用液栓を挿入して5本の水性ボールペンとした。

#### 【0035】実施例2～6

ボールペンチップ例のB1群、B2群およびC群から選んだボールペンチップを用い（各例5つ）、実施例1と同様な方法で、配合例2、3および6～8のインクを充填した水性ボールペンを、それぞれ実施例2～6として\*

\* 表1に示す。

#### 【0036】比較例1～11

ボールペンチップ例のA群、B1群およびD群から選んだボールペンチップを用い（各例5つ）、実施例1と同様な方法で、配合例1～8のインクを充填した水性ボールペンを、それぞれ比較例1～11として表1に示す。以上のように作成した水性ボールペンについて、筆記性とインク垂れ下がり防止性能を評価した。筆記性は通常用の用紙に筆記し、線カスレがない状態を○、ある状態を×に分け、目視で判定した。インク垂れ下がり防止性能は各水性ボールペンを20℃、相対湿度90%の雰囲気にて、ボールペンチップを下向きにし、垂直に2時間放置後のボールペンチップ先端からのインク漏れ状態を目視し、垂れ下がりがない場合を○、ある場合を×に分け判定した。結果を表1に併せて示す。

#### 【0037】

【表1】

	イ ン ク		ボ ー ル ペ ン チ ッ プ		性 能	
	配 合 例	粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	ボ ー ル 径 (mm)	ク リ ア ラ ン ス	筆 記 性	垂 れ 下 が り
実施例1	1	1～2	0.5	B1群	○	○
実施例2	2	1～2	0.7	B2群	○	○
実施例3	3	0.5～1	0.5	B1群	○	○
実施例4	6	1～2	0.5	B1群	○	○
実施例5	7	1～2	0.7	B2群	○	○
実施例6	8	1～2	0.5	C 群	○	○
比較例1	1	1～2	0.7	A 群	×	○
比較例2	1	1～2	0.5	D 群	○	×
比較例3	2	1～2	0.7	A 群	×	○
比較例4	2	1～2	0.5	D 群	○	×
比較例5	3	0.5～1	0.7	A 群	×	○
比較例6	3	0.5～1	0.5	D 群	○	×
比較例7	4	溶解	0.5	B1群	○	×
比較例8	5	溶解	0.5	B1群	○	×
比較例9	6	1～2	0.7	A 群	×	○
比較例10	7	1～2	0.5	D 群	○	×
比較例11	8	1～2	0.7	A 群	×	○

【0038】上記表から明らかなように、本発明で用いられる架橋型親水性ポリマーの膨潤ゲル分散粒子を使用し、かつ粒径を0.5～10.0  $\mu\text{m}$ とするとともに、ボールペンチップを構成するボールとボール受けとの間のクリアランスを10.0～40.0  $\mu\text{m}$ としたボールペンにおいては、インク垂れ下がりがなく、筆記性もよい。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明の水性ボールペンは、インク出が良好で筆跡に線カスレや線われがなく、筆跡のコントラ

ストが高く、長時間にわたって鮮明であり、インクの垂れ下がり防止性能が優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】ボールペンチップのクリアランスの測定方法を説明する説明図である。

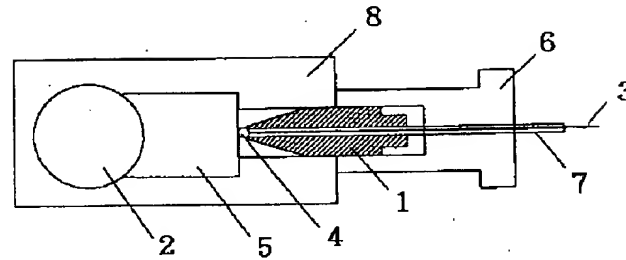
#### 【符号の説明】

- 1 ボールペンチップ
- 2 デジタルインジケータ
- 3 針
- 4 ボール

- 5 デジタルインジケータシャフト  
6 治具

- 7 針ガイド  
8 デジタルインジケータシャフトのガイド

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 村形 伸一  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株  
式会社パイロット平塚工場内

(72)発明者 村田 保三  
神奈川県平塚市西八幡1丁目4番3号 株  
式会社パイロット平塚工場内